

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3801456 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 01 456.4  
㉔ Anmeldetag: 20. 1. 88  
㉕ Offenlegungstag: 4. 8. 88

⑤ Int. Cl. 4:  
C08L 75/04

C 08 L 61/00  
C 08 L 5/00  
C 08 K 5/05  
C 08 K 5/16  
C 08 K 3/32  
C 08 G 18/08  
C 09 K 21/14  
// (C08L 61/00, 61:10,  
61:28)(C08L 5/00,  
3:00, 1:02)  
(C08K 5/16, 5:29)

Behördeneigentlich

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①  
27.01.87 DE 37 02 249.0

⑦① Anmelder:  
Dr. Wolman GmbH, 7573 Sinzheim, DE

⑦② Erfinder:  
Marx, Hans-Norbert, 7580 Bühl, DE; Hettler,  
Wendelin, 7573 Sinzheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von flammwidrig ausgerüsteten Polyurethan-Massen

Flammwidrig ausgerüstete Polyurethan- und/oder Polyisocyanuratgruppen enthaltende Schaumstoffe und andere Massen, wie sie von organischen Polyisocyanaten mit Polyolen in Gegenwart von Flammschutzmitteln, Katalysatoren und Treibmitteln sowie gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzern, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen erhalten werden, enthalten als Flammschutzmittel ein Phenol- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensat, Pentaerythrit sowie ein Ammoniumphosphat und vorzugsweise außerdem Dicyandiamid.

DE 3801456 A1

## Patentansprüche

1. Flammwidrig ausgerüstete Polyurethan- und/oder Polyisocyanuratgruppen enthaltende Massen, erhalten durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Polyolen in Gegenwart von Flammenschutzmitteln, Katalysatoren sowie gegebenenfalls Treibmitteln, Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzern, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammenschutzmittel
  - ein Phenol- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensat,
  - ein Kohlehydrat oder einen mehrwertigen Alkohol,
  - ein Ammoniumphosphat sowie
  - vorzugsweise eine wärmeersetztliche organische Stickstoffverbindung
 enthalten.
2. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammenschutzmittel
  - 10 bis 50 Gew.-% Phenol- bzw. Melamin-Formaldehyd-Kondensat,
  - 5 bis 40 Gew.-% Pentaerythrit sowie
  - 10 bis 60 Gew.-% Ammoniumphosphat,
 enthalten, wobei sich die Summe von 100 Gew.-% auf das Flammenschutzmittel bezieht.
3. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Flammenschutzmittel in einer Menge von bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung von Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Flammenschutzmittel vor dem Zusammenbringen der Reaktionsteilnehmer den Polyolen zusetzt, wobei erforderlichenfalls der Anteil an Pentaerythrit bei der Ermittlung der Hydroxyl-Zahl in an sich bekannter Weise berücksichtigt wird.
5. Mittel zur Flammwidrig-Ausrüstung von Polyurethanschaumstoffen, enthaltend
  - 10 bis 50 Gew.-% Phenol- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensat,
  - 5 bis 50 Gew.-% Pentaerythrit,
  - 10 bis 50 Gew.-% Ammoniumphosphat und
  - 5 bis 50 Gew.-% Dicyandiamid
 als feste Mischung.

## Beschreibung

- Die Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanuratgruppen enthaltenden Polyurethanschaumstoffen und anderen Massen ist bekannt. Zur Verbesserung der Flammenschutzwirkung können in diese Schaumstoffe oder Massen halogenhaltige Polyole oder Halogen und Phosphor enthaltende Additive incorporiert werden.
- Zur Verstärkung der Flammenschutzwirkung kann man außerdem eine Reihe von Metalloxiden zusetzen, wie z. B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Diese Verbindungen zeigen selbst keinen Flammschutzeffekt, sie sind aber zusammen mit dem organisch gebundenen Halogen synergistisch wirksam. Als wirksamstes System in Polyurethanschaumstoffen hat sich dabei Antimon(III)-oxid/Halogen erwiesen (s. W. C. Kuryla u. A. J. Lapa, Flame Retardancy of Polymeric Materials, Bd. 3 (Verlag Marcel Dekker, New York, 1975)).
- Der Nachteil dabei ist, daß das Antimon(III)-oxid eine gewisse Versprödung der Massen bewirkt. Ebenso sind seine toxikologischen Eigenschaften nicht unbedenklich (vermutlich cancerogen). Schließlich erweist es sich aufgrund seiner großen Härte als schwer einarbeitbar und verursacht Abrasion an den Mischaggregaten der Maschinen.
- Als weitere flammhemmende Zusätze sind eine Reihe von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln bekannt, z. B. Phosphate, Phosphonate, Phosphite. Diese Verbindungen, die zum Teil zusätzlich Halogen enthalten, werden entweder allein oder kombiniert mit halogenhaltigen Verbindungen eingesetzt.
- Auch Hypophosphite mit anorganischen und organischen Kationen, z. B. Aluminium- oder Melaminhypophosphit sind beschrieben.
- Einen Überblick über die Flammwidrigausrüstung von Polyurethanen kann man dem Handbuch "Flame Retardancy of Polymeric Materials" Bd. 3 (Verlag Marcel Dekker, New York, (1978)) entnehmen.
- Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen praktisch ungiftigen Ersatz für Antimon(III)-oxid und Halogenverbindungen in Polyurethanmassen anzugeben, die beim Ausbruch von Bränden Nachteile, vor allem wegen ihrer Wirkung als Atemgifte haben.
- Eine andere Aufgabe ist es, flammwidrig ausgerüstete Polyurethanmassen und insbesondere Schaumstoffe anzugeben, deren Volumen bei Feuer- oder Hitzeeinwirkung sich nicht verändert bzw. evtl. sogar vergrößert, wobei die vorhandene Masse durch ein wärmostabiles und wärmedämmendes Material ersetzt wird.
- Solche wärmedämmenden Materialien, die erst im Brandfalle entstehen, sind in Form von Kohlenstoffgerüsten mit poröser Struktur bekannt; sie bilden sich beim gemeinsamen Erhitzen gewisser Rohstoffe; einige solcher Mischungen sind z. B. aus der DE-OS 28 07 679 bzw. der US-PS 44 42 157 bekannt.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Massen, erhalten durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Polyolen in Gegenwart von Flammenschutzmitteln, Katalysatoren und gegebenenfalls Treibmitteln sowie gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzern, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, die als Flammenschutzmittel ein Phenol- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensat, vorzugsweise eine wärmeersetztliche organische Stickstoffverbindung wie Dicyandiamid, ein Kohlehydrat oder einen mehrwertigen Alkohol wie

Pentaerythrit sowie ein Ammoniumphosphat in Mischung enthalten. Der Zusatz der Flammenschutzmittel bei der Herstellung kann gemeinsam oder in Form der Einzelbestandteile geschehen.

Die Massen weisen eine wesentlich geringere Sprödigkeit auf als entsprechende Antimon(III)-oxid haltige Massen. Sie zeigen gute mechanische Eigenschaften und eine erhöhte Flammbeständigkeit, insbesondere auch, wenn es sich bei den Massen um die besonders wichtigen Schaumstoffe handelt.

Verglichen mit herkömmlichen phosphor/halogenhaltigen Flammenschutzsystemen bringt die erfindungsgemäße Verwendung der vorgenannten Mischung eine erhebliche Einsparung an Halogenverbindungen. Diese Einsparung an Flammenschutzmitteln wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften vor allem der Schäume positiv aus. Bei den bisher im Polyurethan als Flammenschutzmittel eingesetzten additiven Phosphorverbindungen ist bekannt, daß sie in größerer Menge eine gewisse Weichmacherwirkung haben.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel liegt jedoch nicht so sehr in ihrer Eigenschaft, die Entflammbarkeit von Polyurethanschaumstoffen herabzusetzen, sondern darin, daß sie im Brandfalle selbst aufschäumen und daher den so ausgerüsteten Schaumstoffen eine beträchtliche Feuerwiderstandswirkung verleihen: Auch bei längerer Einwirkung von Feuer und Hitze wird der vorhandene Schaumstoff im Kern nicht angegriffen, da er sich mit einem Kohlenstoffschaum bedeckt, der eine hohe Wärmedämmung erzielt und so aktiv flammhemmend wirkt. Wenn es sich um andere Massen als Schaumstoffe, z. B. um Kautschuke o. ä. handelt, tritt beim Erhitzen eine beträchtliche Volumenvergrößerung unter Bildung eines flammwidrig wirkenden Kohlenstoffgerüsts ein.

Den an dieser Stelle enthaltenen Angaben konnte jedoch nicht entnommen werden, daß die Fähigkeit gewisser Feuererschutzmassen, im Brandfalle kohlenstoffhaltige Schäume zu bilden, bei bestimmten Mischungen auch in Gegenwart der an sich sehr leichtbrennbaren Polyurethanschäume erhalten bleibt, wobei zu berücksichtigen war, daß die Mischungen in den Polyurethanschäumen ja nicht als solche, sondern als unzusammenhängende Mischung ihrer Bestandteile enthalten sind.

Andererseits ist auch überraschend, daß die recht verwickelten Vorgänge bei der Umsetzung der Bestandteile, die zu Polyurethanschäumen führen (was sich aus unzähligen Publikationen aller Art ergibt, die zu diesem Thema erschienen sind) durch die Mitverwendung der erfindungsgemäßen Gemische nicht sonderlich beeinflusst werden.

Man kann je nach Verwendungszweck sehr unterschiedliche Mengen an Flammenschutzmitteln zusetzen. Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, 5 bis 500 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 150 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen Gemisches für jeweils 100 Gew.-Teile an Polyurethan zu verwenden. Die erforderliche Menge ist abhängig von der gewünschten Wirkung; sie kann z. B. in Hohlraumausfüllungen oftmals geringer sein als in freitragend verwendeten Polyurethanhartschäumen wie sie z. B. im Fahrzeugbau verwendet werden; in Folien, Dichtungsmassen und ähnlichen Gebilden genügen oftmals schon geringe Mengen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Ausgangsstoffen ist folgendes auszuführen:

Als Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und vorzugsweise aromatische mehrwertige Isocyanate in Frage. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecamethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat) 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie entsprechende Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate wie 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diisocyanato-diphenylmethan und die entsprechenden Isomerengemische, 2,4- und 2,6-Diisocyanato-toluol und die entsprechenden Isomerengemische, 1,5-Diisocyanato-naphthalin, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, 2,4,6-Triisocyanato-toluol und vorzugsweise Gemische aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polymethylen-polyisocyanaten. Die genannten Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung obiger Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Als modifizierte organische Di- und Polyisocyanate kommen beispielsweise die in der DE-PS 10 92 007, der GB-PS 9 94 890, den ausgelegten Unterlagen des belgischen Patents 7 61 626, der NL-OS 71 02 524 und die in den DE-PS 10 22 789, 12 22 067 und 10 27 394 sowie den DE-OS 19 29 034 und 20 04 048 beschriebenen in Betracht. Weitere Angaben zu solchen Polyisocyanaten finden sich u. a. in den ausgelegten Unterlagen des belgischen Patents 7 52 261 oder der US-PS 33 94 164, der DE-PS 12 30 778, DE-PS 11 01 394 und GB-PS 8 89 050; durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate z. B. entsprechend den ausgelegten Unterlagen des belgischen Patents 7 23 640, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der GB-PS 9 65 474 und 10 72 956, der US-PS 35 67 765 und der DE-PS 12 31 688 genannt werden.

Vorzugsweise kommen jedoch zur Anwendung: urethangruppenhaltige Polyisocyanate, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen oder Polypropylenglykolen, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat oder Toluylen-diisocyanat, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate, z. B. auf Diphenylmethan-diisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat-Basis und insbesondere Toluylendiisocyanate, Diphenylmethan-diisocyanate, Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Gemische aus Toluylendiisocyanaten und Roh-MDI.

Als Polyole kommen beispielsweise in Betracht: Polyester-polyole mit Funktionalitäten von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 und Hydroxylzahlen von 200 bis 700, vorzugsweise von 280 bis 490 auf Basis von organischen Dicarbonsäuren, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen. Genannt seien beispielhaft aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure und vorzugsweise Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure und Terephthalsäure. Beispiele für zwei-

und mehrwertige, insbesondere zweiwertige Alkohole sind: 1,2- bzw. 1,3-1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,5-Pentamethylenglykol, 1,8-Octamethylenglykol, Decamethylenglykol-1,10, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie Zuckeralkohole, z. B. Sorbit und vorzugsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butylenglykol und 1,6-Hexamethylenglykol. Als mehrwertige Alkohole können ferner Alkanolamine, Dialkanolamine und Trialkanolamine, z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Triisopropanolamin verwendet werden. Die genannten Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkohole können auch in Form von Mischungen eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden Polyesterpolyole aus Adipinsäure oder Mischungen aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure und Diethylenglykol und Alkoholmischungen aus Ethylenglykol/1,4-Butylenglykol, Ethylenglykol/Diethylenglykol, Ethylenglykol/Trimethylolpropan, Diethylenglykol/Trimethylolpropan, Ethylenglykol/Pentaerythrit, Ethylenglykol/Triisopropanolamin und Diethylenglykol/Triisopropanolamin.

Die Polyester-polyole besitzen Molekulargewichte von ungefähr 220 bis 3000 und vorzugsweise von 300 bis 800.

Anstelle der genannten Polyester-polyole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, können auch homogene, bei 10 bis 30°C flüssige Mischungen aus den oben genannten Polyester-polyolen und löslichen harten organischen Komponenten, z. B. hydroxylgruppenhaltigen Polyestern aus aromatischen Dicarbonsäuren und vorzugsweise unsubstituierten, linearen Diolen, Anwendung finden. Vorzugsweise als Polyole verwendet man jedoch Polyether-polyole mit Funktionalitäten von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 und Hydroxylzahlen von 150 bis 800, vorzugsweise von 200 bis 600, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie Natrium- oder Kaliummetholat, -ethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren oder durch kationische Polymerisation mit Lewisäuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und einem Startermolekül, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 aktive Wasserstoffatome enthält, hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan. Als Polyether-polyole, hergestellt aus Verbindungen der erwähnten Gruppe sind besonders interessiert N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N,N',N''-Pentakis-(2-hydroxypropyl)-diethylentriamin, Phenyldiisopropanolamin und höhere Alkylenoxidaddukte von Anilin.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht Alkanolamine, wie Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Triethanolamin, Ammoniak, Hydrazin und Hydrazide. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butylenglykol-1,4, Hexamethylenglykol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

Die Polyether-polyole besitzen Molekulargewichte von 200 bis 4000 und vorzugsweise von 500 bis 3000. Sie können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

Als Polyole kommen ferner Kristallitsuspensionen in Betracht wie sie in der deutschen Patentanmeldung P 30 01 462.1 beschrieben sind. Sie können entweder einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Zu Treibmitteln, welche im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen verwendet werden können, gehört Wasser, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden, betragen 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Polyisocyanat, bzw. 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyisocyanat und Polyol. Evtl. können auch größere Wassermengen verwendet werden.

Andere verwendbare Treibmittel sind niedrig siedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polymerisation- bzw. Polyadditionsreaktion verdampfen. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber dem organischen Polyisocyanat inert sind und Siedepunkte unter 50°C aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichloridfluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluorethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

Die zweckmäßigste Menge an niedrigsiedender Flüssigkeit zur Herstellung der Schaumstoffe hängt ab von der Schaumdichte, die man erreichen will, sowie gegebenenfalls von der Mitverwendung von Wasser. Im allgemeinen liefern Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsteile organisches Polyisocyanat, bzw. 2 bis 30%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyisocyanat und Polyol zufriedenstellende Ergebnisse.

Als geeignete Katalysatoren zwischen den Polyolen, gegebenenfalls Wasser und den Polyisocyanaten sind beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethyldiamino-ethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo(3,3,0)-octan und vorzugsweise Triethylendiamin, Metallsalze, wie Zinndioctoat, Bleioctoat, Zinn-diethylhexoat und vorzugsweise Zinn(II)-salze und Dibutylzinndilaurat sowie insbesondere Mischungen aus tert. Aminen und organischen Zinnsalzen. Vorzugsweise verwendet werden 0,1 bis 5,0 Gew.-% Katalysator auf Basis tertiärer Amine und/oder 0,01 bis 1,0 Gew.-% Metallsalze, bezogen auf das Gewicht der Polyole.

Zur Herstellung von isocyanuratgruppenhaltigen Schaumstoffen haben sich die üblichen Cyclisierungs- und Polymerisationskatalysatoren für Polyisocyanate bewährt. Als Beispiele seien genannt: starke Basen, wie quartäre Ammoniumhydroxide, beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid; Alkalimetallhydroxide, beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid; Alkalimetallalkoxide, beispielsweise Natriummethylat und Kaliumisopropylat; Trialkylphosphine, beispielsweise Triethylphosphin; Alkylaminoalkylphenole, beispielsweise 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol; 3- und/oder 4-substituierte Pyridine, beispielsweise 3- oder 4-Methylpyridin; metall-organische Salze, beispielsweise Tetrakis-(hydroxyethyl)-natriumborat; Friedel-Crafts-Katalysatoren, beispielsweise Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid, Borfluorid und Zinkchlorid und Alkalimetallsalze von schwachen organischen Säuren und Nitrophenolaten beispielsweise Kaliumoctoat, Kalium-2-ethyl-hexoat, Kaliumbenzoat, Natriumpikrat und Phthalimid-kalium. Vorzugsweise verwendet werden die stark basischen N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, beispielsweise das N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, gegebenenfalls in Kombination mit aliphatischen niedermolekularen Mono- und/oder Dicarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure und/oder Adipinsäure oder aromatischen Carbonsäuren, wie Benzoesäure.

Die geeignete Menge an Isocyanuratgruppen bildenden Katalysatoren ist abhängig von der Wirksamkeit des in Frage kommenden Katalysators. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 1 bis 15 Gewichtsteile, vorzugsweise 3,5 bis 10 Gewichtsteile Katalysator für jeweils 100 Gewichtsteile an organischem Polyisocyanat zu verwenden.

Zur Herstellung von Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoffen können die Urethan- und Isocyanuratgruppenbildung fördernden Katalysatoren auch gemischt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Hartschaumstoffe, vorzugsweise ohne zusätzliche Mitverwendung von üblichen Kettenverlängerungsmitteln oder Vernetzern hergestellt. Dennoch hat es sich in manchen Fällen, beispielsweise aus verarbeitungstechnischen Gründen, als zweckmäßig erwiesen, Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzer einzusetzen. Geeignete Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzer besitzen Molekulargewichte von 30 bis 600, vorzugsweise 60 bis 300 und weisen vorzugsweise zwei aktive Wasserstoffatome auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische und/oder aromatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propandiol, Pentandiol, Hexandiol-1,6 und vorzugsweise Ethandiol, Butandiol-1,4 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Diamine, wie Ethylendiamin und gegebenenfalls 3,3'- bzw. 3,3',5,5'-di- bzw. tetrasubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane, Ethanolamine, wie Triethanolamin und Polyhydroxyverbindungen, wie Glycerin, Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide aus den vorgenannten Ausgangsstoffen.

Der Reaktionsmischung können auch noch Hilfsmittel und Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Stabilisatoren, Hydrolyseschutzmittel, Porenregler, fungistatisch und bakterio-statisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, oberflächenaktive Stoffe und Weichmacher.

Als organische Füllstoffe seien beispielhaft genannt: Polyester mit Schmelzpunkten über 190°C, vorzugsweise vernetzte Polyester auf Basis von di- oder höherfunktionellen Carbonsäuren mit Di- oder mit Monomeren wie (Meth)-acrylsäurederivaten, Homo- und Copolymerisate des Cyclopentadiens, Ketonharze, z. B. auf Basis von Cyclohexanon und spröde Polyurethanmaterialien, mit Schmelzpunkten über 190°C, beispielsweise vernetzte Polyurethane und Isocyanuratgruppen enthaltende Polyurethane, Polyvinylchlorid, Polyamid-6 und -6,6, Acrylatpfropfkautschuke, Butadienpfropfkautschuke sowie Polyvinylacetat.

Besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden jedoch anorganische Füllstoffe, wie die an sich bekannten üblichen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. Verwendet werden können jedoch auch anorganische Pigmente. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxidhydrat, Titanoxide, Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat, Bariumsulfat, anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas.

Als Hilfsmittel genannt seien ferner beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Schaumstoffe zu regulieren. Genannt seien beispielhaft Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymerisat und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Rizinusöl- bzw. Rizinolsäureester und Türkschrotöl, die in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Mischung aus Polyisocyanat und Polyolen angewandt werden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J. H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers" Band XIV, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, zu entnehmen.

Zur Herstellung von urethangruppenhaltigen Schaumstoffen werden die organischen Polyisocyanate mit den Polyolen, vorzugsweise Polyester- und/oder Polyetherpolyolen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Verhältnis von reaktiven Wasserstoffatomen zu NCO-Gruppen 1 : 0,8 bis 2,5 vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1,2 und insbesondere ungefähr 1 : 1 beträgt.

Zur Herstellung von Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoffen haben sich Mengenverhältnisse von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zu reaktiven Wasserstoffatomen der Polyole von 6 : 1 bis 60 : 1, vorzugsweise von 2 : 1 bis 10 : 1 bewährt.

Urethan- und/oder isocyanuratgruppenhaltige Schaumstoffe werden vorzugsweise nach dem one shot Verfahren hergestellt. Hierzu mischt man die Polyisocyanate mit den Polyolen, den Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen intensiv in den genannten Mengenverhältnissen bei Temperaturen von 0 bis 50°C, vorzugsweise 15 bis 40°C und läßt danach in offenen oder geschlossenen Formen aufschäumen. Die zur Anwendung der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel besonders geeigneten Schaumstoffe weisen i. a.

Raumgewichte unter  $200 \text{ kg/m}^3$ , bevorzugt um  $100 \text{ kg/m}^3$  auf.

Zu den erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln ist im einzelnen das folgende zu sagen.  
Erfindungsgemäß bevorzugte Flammenschutzmittel enthalten z. B. in fester Mischung

- 5 10 bis 50 Gew.-% Phenol- bzw. Melamin-Formaldehyd-Kondensat,  
5 bis 50 Gew.-% Pentaerythrit,  
10 bis 50 Gew.-% Ammoniumphosphat sowie  
5 bis 50 Gew.-% Dicyandiamid,

- 10 wobei sich die Summe von 100 Gew.-% auf das Flammenschutzmittel, d. h. die Mischung bzw. Summe der Bestandteile, bezieht.

Die Bestandteile Pentaerythrit bzw. Dicyandiamid stehen dabei für die eingangs genannten Begriffe "eine wärmezersetzliche organische Stickstoffverbindung" bzw. "ein Kohlehydrat oder ein mehrwertiger Alkohol".

- 15 Diese Flammenschutzmittel werden speziell PUR-Schäumen i. a. in einer Menge von bis zu 80 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge an vor dem Aufschäumen vorhandenen Reaktionsgemisch. Vorzugsweise wird das Flammenschutzmittel bzw. dessen Bestandteile der Polyol-Komponente des PU-Rohstoffs zugesetzt. Das Flammenschutzmittel wird gewöhnlich in wasserfreier Form zugesetzt, d. h., soweit es die Verwendung von Harzen (Formaldehydkondensate) betrifft, in Form geeigneter Pulver.

- 20 Als Melamin-Formaldehyd-Kondensate eignen sich handelsübliche, durch Weiterkondensieren von Methylol-Melaminen erhaltene Harze, die i. a. wärmehärtbar sind und für sich schon als Lackrohstoffe, Klebstoffe für Holz u. ä., kunstharzgebundene Beschichtungen (als sog. Tränklarze) oder Papier- und Textilhilfsmittel Verwendung finden. Einschlägig geeignete Harze und deren Herstellung sind vor allem in entsprechenden Handbüchern beschrieben wie dem Kunststoff-Handbuch, Bd. 10 (München 1968, Hanser-Verlag) oder bei Blais, Amino Resins (New York 1959, Reinhold Publ. Corp.).

- 25 Besonders gut geeignete Melamin-Harze besitzen ein Molverhältnis von Formaldehyd zu Melamin wie 1.5 bis 2.5; sie können auch durch Mitverwendung anderer kondensierbarer Rohstoffe modifiziert sein, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Phenolen sowie anstelle bzw. zusätzlich zu Formaldehyd auch Acetaldehyd, Isobutyraldehyd o. ä.

- 30 Als Phenolharze eignen sich vorzugsweise selbständig härtbare, als resolische Kondensate mit einem Gehalt von mehr als 1 Mol Formaldehyd je Mol Phenol, wobei Phenol auch z. B. ein Kresol, Xylenol oder Naphthol sein kann. In den einschlägigen Handbüchern, wie insbesondere dem vorgenannten Kunststoff-Handbuch, sind solche Harze für vielfältige Verwendungszwecke beschrieben.

Für die vorliegenden Zwecke der Flammwidrigausrüstung von PUR-Schäumen ist die Wahl eines geeigneten Harzes nicht schwierig, da nicht kritisch.

- 35 Das gleiche gilt übrigens für den Begriff Ammoniumphosphat: Hierunter sollen für die Zwecke dieser Erfindung Salze monomerer oder polymerer Phosphorsäuren verstanden werden, die für viele Zwecke handelsüblich sind. Geeignet sind z. B. Ammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumorthophosphat, Ammoniumpolyphosphat.

Schließlich wäre noch darauf hinzuweisen, daß anstelle von Pentaerythrit auch dessen Dimeres, Dipentaerythrit verwendet werden kann.

40

#### Beispiele

#### Allgemeine Herstellungsvorschrift für einen erfindungsgemäß ausgerüsteten PUR-Schaumstoff

- 45 A-Komponente: Mischung aus  
Polyol  
Flammenschutzmittel, erfindungsgemäß  
Trichlorfluormethan  
Schaumstabilisator und  
50 Katalysator  
B-Komponente Mischung aus  
Diphenylmethan-diisocyanaten und  
Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten

- 55 Zur Herstellung von Schaumstoff-Formkörpern für Versuchs- und Demonstrationszwecke werden die Komponenten A und B bei  $23^\circ\text{C}$  intensiv gemischt und in einen Karton (Größe  $22 \times 22 \times 20 \text{ cm}$ ) gegossen, wo sie aufschäumen.

Die Art und Mengen der verwendeten Ausgangskomponenten sowie das Raumgewicht und Brandverhalten der erhaltenen Schaumstoffe sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

- 60 Die in den Tabellen verwendeten Abkürzungen von Ausgangskomponenten bedeuten, soweit dies zur Erläuterung erforderlich scheint:

- Roh-MDI: Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten. NCO-Gehalt 31%.
- 65 Kristallitsusp.: Kristallitsuspension mit einer OH-Zahl 265, bestehend aus 48 Teilen eines Sucrosepolyols, 28 Teilen Diethylenglykoladipat und 24 Teilen Neopentylglykolisophthalat.
- Thermolin® RF 230: Halogenhaltiges Flammenschutzmittel auf Basis eines Trichlorbutylenoxid-Polymeren. Handelsprodukt der Firma Olin; für Vergleichsversuche.

G 70-600:	Polyol; Handelsprodukt der Firma Olin.	
Bromkal® 70:	Gemisch bromierter Diphenylether, Handelsprodukt der Chemischen Fabrik Kalk; für Vergleichsversuche.	
DC 193:	Schaumstabilisator auf Silikonbasis. Handelsprodukt der Firma Dow Corning.	
TEA:	Triethylamin.	5
Kat:	Kaliumformiat; 35%ige Lösung in Ethylenglykol.	
R 11:	Trichlorfluormethan.	
Dabco® TMR 2:	Katalysator auf Basis Trimethyl-2-hydroxypropylammoniumformiat, Handelsprodukt der Firma Air Products.	
Polyol A:	auf Basis Saccharose/Propylenoxid OH-Zahl: 400.	10
Polyol B:	Propylenglykol mit der OH-Zahl 250.	

## Beispiele 1 bis 8

Zusammensetzung des PU-Schaumes:

1/3 Polyol (Elastogran H 135/3)

1/3 MDI (Diphenylmethandiisocyanat) B 228 — Elastogran

1/3 Feuerschutzgrundmischung (FSG)

Die jeweils verwendete FSG ist in den einzelnen Beispielen angegeben.

## Beispiel 1

FSG: 40% Ammoniumphosphat  
 10% Dicyandiamid  
 25% Pentaerythrit  
 25% Melaminharz

Brandverhalten: gutes, gleichmäßiges Aufschäumen, gute Formstabilität, kaum Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Beispiel 2

FSG: 44% Ammoniumphosphat  
 24% Pentaerythrit  
 32% Melaminharz

Brandverhalten: gutes Aufschäumverhalten, gute Formstabilität, Schaumstruktur nicht so gleichmäßig wie bei Beispiel 1, kaum Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Beispiel 3

FSG: 42% Ammoniumphosphat  
 27% Dicyandiamid  
 31% Melaminharz

Brandverhalten: geringes Aufschäumen, Probekörper schrumpft bei Beflammung, geringes Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Beispiel 4

FSG: 45% Ammoniumphosphat  
 30% Dicyandiamid  
 25% Pentaerythrit

Brandverhalten: vergleichbar mit Beispiel 3.

## Beispiel 5

FSG: 34% Dicyandiamid  
 29% Pentaerythrit  
 37% Melaminharz

Brandverhalten: kein Aufschäumen, Probekörper schrumpft bei Beflammung, langes Nachbrennen nach Ende der Beflammung.



## Beispiel 6

FSG: 100% Ammoniumphosphat

- 5 Brandverhalten: minimale Schaumbildung, Probekörper schrumpft bei Beflammung, Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Beispiel 7

- 10 FSG: 40% Ammoniumphosphat  
10% Dicyandiamid  
25% Pentaerythrit  
25% Phenolharz

- 15 Brandverhalten: vergleichbar mit Beispiel 1.

## Beispiel 8

- 20 FSG: 35% Ammoniumphosphat  
20% Hexamethylentetramin  
20% Natriumgluconat  
25% Melaminharz

- 25 Brandverhalten: geringes, aber gleichmäßiges Aufschäumen, gute Formstabilität, kaum Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Vergleichsversuche

## Vergleich A

- 30 Ungeschütztes Polyurethan aus

50% Polyol  
50% MDI

- 35 Brandverhalten: kein Aufschäumen, Probekörper entzündet sich sofort bei Beflammung, schrumpft unter heftigem Brennen sehr stark, sehr starkes Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Vergleich B

- 40 Ungeschützter PU-Schaum aus

- 200 T MDI (4,4-Diphenylmethandiisocyanat)  
100 T Polyesterol OH-Zahl 300  
45 30 T Frigen 11  
4 T Katalysator für Polyisocyanuratbildung  
4 T aminhaltiger PUR-Katalysator  
0,4 T Dimethylcyclohexylamin

- 50 Brandverhalten: keine Schaumbildung, Probekörper schrumpft stark und brennt heftig bei Beflammung, Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

## Vergleich C

- 55 PUR-Schaum wie unter B beschrieben, aber zusätzlich 10 T Fyrol 6 (reaktives Flammschutzmittel der Kali-chemie)

Brandverhalten: kein Aufschäumen, Probekörper schrumpft und brennt bei Beflammung, geringes Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

- 60 Beispiel 9

PUR-Schaum wie im Vergleich B beschrieben, aber zusätzlich 200 T FSG gemäß Beispiel 1

Brandverhalten: gutes Aufschäumverhalten, kein Schrumpfen bei Beflammung, kaum Nachbrennen nach Ende der Beflammung.

- 65 An Probekörpern der Abmessung 25 x 18 x 2,6 cm wurden mit einem Gasbrenner Durchbrandzeiten ermittelt. Die Probekörper bestanden aus zwei je 3 mm starken Hartfaserplatten, die mit einem Rahmen aus 20 x 20 mm starken Leisten verklebt waren; der Hohlraum war mit einem PUR-Schaum ausgefüllt, jeweils erfindungsgemäß ausgerüstet oder — vergleichshalber — ohne bzw. mit herkömmlicher Ausrüstung.



## (Vergleichsversuch)

Ein Probekörper des oben beschriebenen Aufbaues mit einer PUR-Schaumfüllung der Zusammensetzung wie im Vergleich A wurde einer Gasbrennerbeflammung ausgesetzt. Nach 3 Minuten war der PUR-Schaum im Beflammungsbereich vollkommen weggesintert. Nach einer Versuchszeit von 7 Minuten erfolgte der Durchbrand. 5

## (Vergleichsversuch)

Ein Probekörper mit einer PUR-Schaumfüllung wie im Vergleich C wurde einer Gasbrennerbeflammung ausgesetzt. Nach 7 Minuten war der PUR-Schaum im Beflammungsbereich vollkommen zerstört. Nach 10 Minuten erfolgte der Durchbrand. 10

## Beispiel 10 15

Ein Probekörper mit einer PUR-Schaumfüllung gemäß Beispiel 2 wurde einer Gasbrennerbeflammung ausgesetzt. Nach einer Versuchszeit von 20 Minuten erfolgte der Durchbrand. Die Schaumstruktur im Beflammungszentrum war teilweise noch erhalten.

## Beispiel 11 20

Ein Probekörper mit einer PUR-Schaumfüllung gemäß Beispiel 1 wurde einer Gasbrennerbeflammung ausgesetzt. Nach einer Versuchszeit von 20 Minuten erfolgte der Durchbrand. Die Schaumstruktur im Beflammungszentrum war teilweise noch erhalten.

## Beispiel 12 25

Ein Probekörper mit einer PUR-Schaumfüllung nach der nachstehenden Zusammensetzung wurde einer Gasbrennerbeflammung ausgesetzt. 30

PUR-Schaumzusammensetzung:

25% Polyol (Elastogran H 135/3)

25% MDI (Diphenylmethandiisocyanat) (B 228 — Elastogran)

50% FSG gemäß Beispiel 1 35

Nach einer Versuchszeit von 37 Minuten erfolgte der Durchbrand. Die Schaumstruktur im Beflammungszentrum war größtenteils noch erhalten. 40

45

50

55

60

65

- Leerseite -